

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

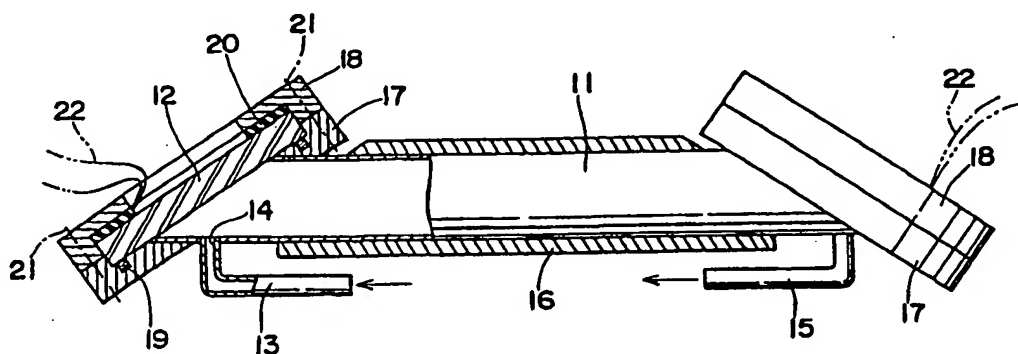
**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



|  |    |  |
|--|----|--|
| (51) 国際特許分類6<br>G01N 21/15   | A1 | (11) 国際公開番号<br>WO99/34192<br><br>(43) 国際公開日<br>1999年7月8日 (08.07.99)  |
| (21) 国際出願番号<br>PCT/JP98/05632<br><br>(22) 国際出願日<br>1998年12月14日 (14.12.98)<br><br>(30) 優先権データ<br>特願平9/358144<br>1997年12月25日 (25.12.97) JP<br><br>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br>日本酸素株式会社<br>(NIPPON SANSO CORPORATION)[JP/JP]<br>〒105-0003 東京都港区西新橋1丁目16番7号 Tokyo, (JP)<br><br>(72) 発明者 ; および<br>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ)<br>佐藤貴之 (SATO, Takayuki)[JP/JP]<br>増崎 宏 (MASUSAKI, Hiroshi)[JP/JP]<br>鈴木克昌 (SUZUKI, Katsumasa)[JP/JP]<br>松本 功 (MATSUMOTO, Koh)[JP/JP]<br>〒105-0003 東京都港区西新橋1丁目16番7号<br>日本酸素株式会社内 Tokyo, (JP)<br><br>(74) 代理人<br>弁理士 木戸一彦, 外 (KIDO, Kazuhiko et al.)<br>〒101-0044 東京都千代田区鍛冶町1丁目9番16号<br>丸石第二ビル Tokyo, (JP) |    | (81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br><br>添付公開書類<br>国際調査報告書 |

(54) Title: MEASURING CELL FOR SPECTRAL ANALYSIS

(54) 発明の名称 分光分析用測定セル



(57) Abstract

A measuring cell for spectral analysis, capable of measuring accurately by a spectral analysis a specific component of a gas containing a component having a small difference between a condensation temperature and a decomposition temperature thereof, comprising a tubular cell body (11) having a gas introduction port (14) at one end portion thereof, and a gas extraction port at the other end portion thereof, light transmittable window members (12, 13) provided on both ends of said tubular cell body (11), a means (16) for heating the tubular cell body (11), and a means (20, 23, 26) for heating said light transmittable window members (12).

## (57)要約

凝縮温度と分解温度との差が少ない成分を含むガス中の特定成分を分光分析によって正確に測定することができる分光分析用測定セルである。この測定セルは、一端部にガス導入口（１４）を、他端部にガス導出口をそれぞれ備えた管状セル本体（１１）と、該管状セル本体（１１）の両端にそれぞれ装着した透光性窓材（１２、１２）と、前記管状セル本体（１１）を加熱する手段（１６）と、前記透光性窓材（１２）を加熱する手段（２０、２３、２６）とを含んでいる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦  
AL アルバニア  
AM アルメニア  
AT オーストリア  
AU オーストラリア  
AZ アゼルバイジャン  
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ  
BB バルバドス  
BE ベルギー  
BF ブルキナ・ファソ  
BG ブルガリア  
BJ ベナン  
BR ブラジル  
BY ベラルーシ  
CA カナダ  
CF 中央アフリカ  
CG コンゴ  
CH スイス  
CI コートジボアール  
CM カメルーン  
CN 中国  
CU キューバ  
CY キプロス  
CZ チェコ  
DE ドイツ  
DK デンマーク  
EE エストニア

ES スペイン  
FI フィンランド  
FR フランス  
GA ガボン  
GB 英国  
GD グレナダ  
GE グルジア  
GH ガーナ  
GM ガンビア  
GN ギニア  
GW ギニア・ビサウ  
GR ギリシャ  
HR クロアチア  
HU ハンガリー  
ID インドネシア  
IE アイルランド  
IL イスラエル  
IN インド  
IS アイスランド  
IT イタリア  
JP 日本  
KE ケニア  
KG キルギスタン  
KP 北朝鮮  
KR 韓国  
KZ カザフスタン  
LC セントルシア

LI リヒテンシュタイン  
LK スリ・ランカ  
LR リベリア  
LS レント  
LT リトアニア  
LU ルクセンブルグ  
LV ラトヴィア  
MC モナコ  
MD モルドヴァ  
MG マダガスカル  
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア  
共和国  
ML マリ  
MN モンゴル  
MR モーリタニア  
MW マラウイ  
MX メキシコ  
NE ニジェール  
NL オランダ  
NO ノールウェー  
NZ ニュージーランド  
PL ポーランド  
PT ポルトガル  
RO ルーマニア  
RU ロシア  
SD スーダン  
SE スウェーデン

SG シンガポール  
SI スロヴェニア  
SK スロヴァキア  
SL シェラ・レオネ  
SN セネガル  
SZ スワジランド  
TD チャード  
TG トーゴ  
TJ タジキスタン  
TM トルクメニスタン  
TR トルコ  
TT トリニダード・トバゴ  
UA ウクライナ  
UG ウガンダ  
UZ 米国  
VN ヴェトナム  
YU ユーゴスラビア  
ZA 南アフリカ共和国  
ZW ジンバブエ

## 明 細 書

## 分光分析用測定セル

## 5 技術分野

本発明は、分光分析用測定セルに関し、特に、半導体製造分野で用いられるガスの分析に利用される分光分析用測定セルに関する。

10 ガス中に含まれる微量の不純物を測定する方法として、赤外吸収分光法が多く用いられている。この方法は、測定セル内を流れる被測定ガスに赤外領域の測定光を照射し、被測定ガスを通過した光の吸収スペクトルを測定することによって不純物の種類や含有量を測定するものである。前記測定セルには、被測定ガスが流れるセル本体の両端に、測定光を透過させる透光性窓材をそれぞれ装着したものが用いられている。

15 この測定セルを用いた分光分析では、測定セルの一端部に設けたガス導入口からセル内に被測定ガスを導入し、他端部に設けたガス導出口から導出することによってセル内に被測定ガスを流通させる。そして、この状態で所定の波長の測定光、例えばレーザー光を、一端の透光性窓材を介して前記セル内に導入し、他端の透光性窓材から導出した測定光の解析を行うことによって測定データを得ている。

20 一方、近年の半導体製造分野では、常温で凝縮する成分と、高温で分解する成分とを含むガスの分析を高感度で行う必要が生じている。このような成分を含むガスの分析においては、セル内や透光性窓材にガスが凝縮して付着堆積すると、ガスの流通や測定光の透過の妨げとなるため、測定セルを所定温度に加熱してガスの凝縮を防止しなければならない。このとき、測定セルにおけるセル本体は、  
25 通常、ステンレス鋼等の金属で形成されているため、その外周をヒーター等で覆うことによって容易に所定温度に加熱することができるが、透光性窓材をヒーター等で覆うことはできないため、透光性窓材は、セル本体からの熱伝導で所定温度に加熱するようにしている。

ところが、透光性窓材を、凝縮成分が付着しない温度までセル本体からの熱伝

導によって加熱するためには、該セル本体を必要以上に高温に加熱する必要がある。例えば、透光性窓材を100℃程度に加熱するためには、セル本体を数百℃にまで加熱する必要があった。しかし、前記セル本体がこのような高温状態になると、高温で分解する成分、例えば、シラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン等は、200℃程度から分解が始まるため、これらがセル本体内で分解してしまうことになる。

すなわち、透光性窓材を凝縮成分が付着しない温度に加熱しようとする、セル本体を過剰に加熱しなければならないため、セル本体内でガスが分解してしまうことになり、逆に、ガスの分解が生じない範囲にセル本体を加熱した場合は、透光性窓材を十分に加熱できないため、透光性窓材に凝縮成分が付着堆積して測定光の透過が妨げられることになる。したがって、常温で凝縮する成分、高温で分解する成分を含むガス、特に、凝縮温度と分解温度との差が少ない成分を含むガスの測定は、従来の分光分析器では正確に行うことができなかった。

#### 15 発明の開示

本発明の目的は、常温で凝縮し、高温で分解する成分を含むガスの分析も正確に行うことができる分光分析用測定セルを提供することにある

上記目的を達成するため、本発明の分光分析用測定セルは、一端部にガス導入口を、他端部にガス導出口をそれぞれ備えた管状セル本体と、該管状セル本体の両端にそれぞれ装着した透光性窓材と、前記管状セル本体を加熱する手段と、前記透光性窓材を加熱する手段とを含んでいる。

また、前記透光性窓材の加熱手段は、透光性窓材を管状セル本体に装着するためのリング状の緩衝材を発熱体としたもの、あるいは、透光性窓材の表面にリング状に堆積させた発熱体である。

25 本発明の分光分析用測定セルによれば、セル本体と透光性窓材とを所定の温度に加熱することができるので、凝縮温度と分解温度との差が少ない成分を含むガス中の特定成分を分光分析によって正確に測定することができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の分光分析用測定セルの第 1 形態例を示す一部断面正面図である。

図 2 は、同じく測定セルの第 2 形態例を示す要部の断面図である。

図 3 は、同じく測定セルの第 3 形態例を示す要部の断面図である。

5 図 4 は、同じく測定セルの第 4 形態例を示す透光性窓材の平面図である。

図 5 は、測定セルの温度分布を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

図 1 は、本発明の分光分析用測定セルの第 1 形態例を示す一部断面正面図である。  
10 この分光分析用測定セルは、所定長さの管状のセル本体 1 1 と、該セル本体 1 1 の両端開口部に所定角度でそれぞれ装着された透光性窓材 1 2 と、セル本体 1 1 の一端部に接続されたガス導入管 3 及び他端部に接続されたガス導出管 4 と、セル本体 1 1 の外周に筒状に設けられた加熱手段 1 6 と、前記透光性窓材 1 2 をセル本体 1 1 に固着するための固定フランジ 1 7 及び押えフランジ 1 8 と、透  
15 光性窓材 1 2 と固定フランジ 1 7 との間に設けられるＯリング 1 9 と、透光性窓材 1 2 と押えフランジ 1 8 との間に設けられる緩衝材 2 0 と、両フランジ 1 7, 1 8 を締結するためのボルト 2 1 とを含んでいる。

前記セル本体 1 1 は、通常は SUS 3 1 6 で形成されるが、他のステンレス鋼をはじめとして、ニッケル鋼、クロム・モリブデン鋼、ハステロイ等、表面にお  
20 ける水分の吸着が少なく、耐食性に優れた金属で形成することができる。また、セル本体 1 1 等において、被測定ガスが接触する部分には、電界研磨処理や酸化クロム被覆処理のようなパッシベーションを施しておくことが好ましい。また、両フランジ 1 7, 1 8 には、通常はセル本体 1 1 と同一の材料を用いるが、固定  
25 フランジ 1 7、セル本体 1 1 と溶着（溶接）等によって一体化が可能なものが好ましいが、接触腐食の問題がなければ、各種材料を適宜組合わせて使用することができる。さらに、前記加熱手段 1 6 には、通常の電熱線と断熱材とからなるものやラバーヒーター等を用いることができる。また、フランジ部分等にも、必要に応じて同様の加熱手段を設けることができる。

前記透光性窓材 1 2 は、通常ガラス、一般の可視域用光学ガラス（例えば B

K-7)、石英ガラス、サファイヤ等のガラス系材料の他、 $\text{CaF}_2$  のようなセラミック等の絶縁物で、表面に触媒作用がない光透過材料であれば、各種のものを  
用いることができる。この透光性窓材12の設置角度は、セル本体11の軸線  
と、透光性窓材12の軸線とが、例えば石英ガラスの場合は56度で交わる、い  
5 わゆるブリュスターアングルと呼ばれる角度に設定されている。このブリュスタ  
ーアングルは、光の反射を軽減できる角度であって、分光分析用測定セルには好  
適に用いられている。

また、前記ガス導入管13のガス導入口14及びガス導出管15のガス導出口  
は、管路の軸線が透光性窓材12の中心を向き、かつ、セル本体11の軸線を含  
10 めた3本の軸線が一つの平面上に存在する位置に設けられている。このように形  
成することにより、ガス導入管13からセル本体11内に導入される被測定ガス  
が透光性窓材12に反射してからセル本体11内を軸線方向に流れる状態にする  
ことができるので、ガス流を円滑に形成できるとともに、温度ムラも低減するこ  
とができる。さらに、導入・導出部を上述のように形成することにより、セル本  
15 体11の両端におけるガス溜まりもほとんど無くすることができる。

前記Oリング19には、バイトンゴムやフッ素系ゴム等のゴム系材料あるいは  
メタルCリング等が用いられている。前記緩衝材20は、前記透光性窓材12を  
Oリング19を介して固定フランジ17に均等に押圧するとともに、熱膨張等によ  
る応力を吸収することができるように、適度な弾性を有する材料で形成されて  
20 いる。

そして、本形態例の緩衝材20は、リング状のラバーヒーターを用いている。  
このラバーヒーターは、透光性窓材11を加熱する手段の1つに相当するもので  
あって、適度な弾性と耐熱性とを有するゴム系材料に発熱線を埋めこんで発熱体  
としたもので、該ラバーヒーターに接続したヒーター線22から電力を供給する  
25 ことによって発熱するように形成されている。

このように、緩衝材20に、通常のゴム製緩衝材に代えて、所定の弾性を有す  
るラバーヒーターを使用することにより、透光性窓材12を緩衝材20で直接加  
熱することができ、加熱手段16によるセル本体11の加熱温度とは別に透光性  
窓材2の加熱温度（加熱能力）を設定することができるので、セル本体11及び

透光性窓材 1 2 を所定の温度に確実に加熱することができる。

これにより、透光性窓材 1 2 の部分でのガスの凝縮を防止できるとともに、セル本体 1 1 内でのガスの分解も防止でき、凝縮成分と分解成分とを含むガスの分析も正確に行うことができ、半導体製造分野で用いる特殊ガス中の微量成分の分析を確実に行うことができる。

図 2 は、本発明の第 2 形態例を示す要部の断面図である。本形態例では、透光性窓材 1 2 と押えフランジ 1 8 との間に通常の緩衝材 2 0 を用いるとともに、緩衝材 2 0 の内周側にリング状のヒーター 2 3 を設ける。このヒーター 2 3 は、押え金具 2 4 によって透光性窓材 1 2 の外面に押し付けて設けられている。なお、前記第 1 形態例と同一の構成要素には同一符号を付して詳細な説明は省略する。

前記ヒーター 2 3 の内径は、透光性窓材 1 2 における測定光の通過部分を避けた大きさ（径）で、透光性窓材 1 2 を所定の温度範囲に加熱することができれば、任意の形状で形成することができる。また、ヒーター 2 3 としては、透光性窓材 1 2 の表面に電熱線を直接設けることもでき、電熱線を耐熱性絶縁材で覆ったものなども使用することができる。

図 3 は、本発明の第 3 形態例を示す要部の断面図である。なお、前記第 1 形態例と同一の構成要素には同一符号を付して詳細な説明は省略する。本形態例は、前記第 2 形態例における押え金具 2 4 とヒーター 2 3 との間にバネ 2 5 を介在させ、バネ 2 5 によってヒーター 2 3 を均等に透光性窓材 1 2 の外面に押し付けるようにしたものである。すなわち、押え金具 2 4 で直接ヒーター 2 3 を押し付けると、押し付け量のバランスによって透光性窓材 1 2 に歪みを発生させたり、リング 1 9 との間の気密性が損なわれるおそれがあるが、このようにバネ 2 5 を介在させることにより、歪みの発生を防止でき、ヒーター 2 3 の寸法精度も緩和できる。

図 4 は、本発明の第 4 形態例を示す透光性窓材の部分の平面図である。なお、図 4 に示されている以外の部分は、第 1 形態例と同様の構成であるから、第 1 形態例と同一の構成要素には同一符号を付して詳細な説明は省略する。本形態例に示すヒーター 2 6 は、透光性窓材 1 2 における測定光通過部 2 7 の外周に、カーボン膜やタングステン膜、 $\text{SnO}_2$  膜（透明導伝膜）を、真空蒸着、スパッタ、



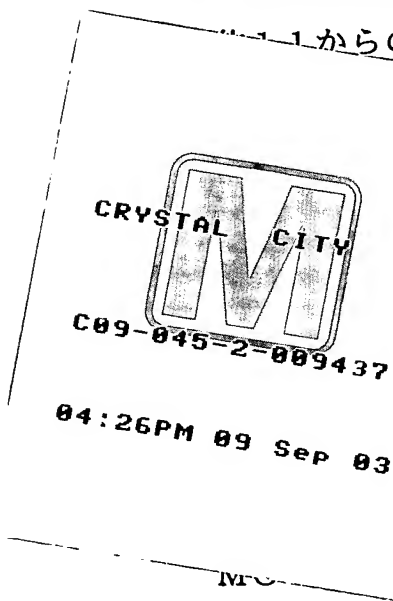
CVD等の方法で堆積させ、その両端にヒーター線22を接続したものである。このように、ヒーター26として、発熱性を有する膜を透光性窓材12に一体的に設けることにより、セル本体11への透光性窓材12の装着を容易に行うことができる。なお、ヒーター26の外面側を、適宜な断熱材で覆うようにしてもよい。

また、各形態例において、セル本体11及び透光性窓材12にそれぞれ熱電対等の温度検出手段を設け、両温度検出手段と両加熱手段の電源制御部とを適当に組合わせることにより、測定セル全体を所定の温度に効率よく加熱保持することができる。なお、セル本体11と透光性窓材12とは、必ずしも同一温度に加熱する必要はなく、セル本体11は、高温で分解する成分が分解しない範囲に加熱し、透光性窓材12は、透光性窓材12に設けた加熱手段による直接加熱とセル本体11からの熱伝導とにより、凝縮する可能性のある成分が凝縮して付着しなければよい。

凝縮し、高温で分解する成分を含むガスの分析を行う場合各種成分の凝縮温度や分解温度に応じて各部を適当な温度にするので、ガス成分の凝縮や分解を生じることがなくなり、正確な分析が可能となる。また、セル本体11を必要以上に加熱することによって、測定セル全体の温度分布における温度差を小さくすることによる金属等の負担も軽減できる。

図1に示す緩衝材にラバーヒーターを用いた構成のもの（実施例セル）と、緩衝材を通常のゴム製としたもの（比較例セル）とを使用した。なお、セル本体及び各フランジはSS316製とし、セル本体は長さ50cm、内径20mmとした。また、透光性窓材には、厚さ10mmの透明石英ガラスを使用した。

排ガス中に含まれる副生成物のリン（ $P_2$ ， $P_4$ ）が凝縮して透光性窓材に付着しないように、透光性窓材を100℃に加熱した。その結果、図5の温度分布



に示すように、実施例セルの場合は、セル本体中央部Cの温度が120℃程度のときに、両側の透光性窓材部分A、Bが100℃となり、リンの凝縮やTMInの分解を生じることなくTMInの濃度を正確に測定することができた。一方、比較例セルの場合は、透光性窓材部分A、Bを100℃に加熱するためには、セル本体中央部Cの温度を200℃にしなければならなかった。TMInは、130℃程度から分解が始まるため、加熱途中でTMInの分解が生じるとともに、透光性窓材にリンが付着し、正確な測定を行うことができなかった。

10

15

20

25

## 請求の範囲

1. 一端部にガス導入口を、他端部にガス導出口をそれぞれ備えた管状セル本体と、該管状セル本体の両端にそれぞれ装着した透光性窓材と、前記管状セル本体を加熱する手段と、前記透光性窓材を加熱する手段とを含む分光分析用測定セル。  
5

2. 前記透光性窓材の加熱手段は、該透光性窓材を管状セル本体に装着するためのリング状の緩衝材を発熱体としたものである請求項1記載の分光分析用測定セル。

3. 前記透光性窓材の加熱手段は、該透光性窓材の表面にリング状に堆積させた発熱体である請求項1記載の分光分析用測定セル。  
10

15

20

25

FIG. 1

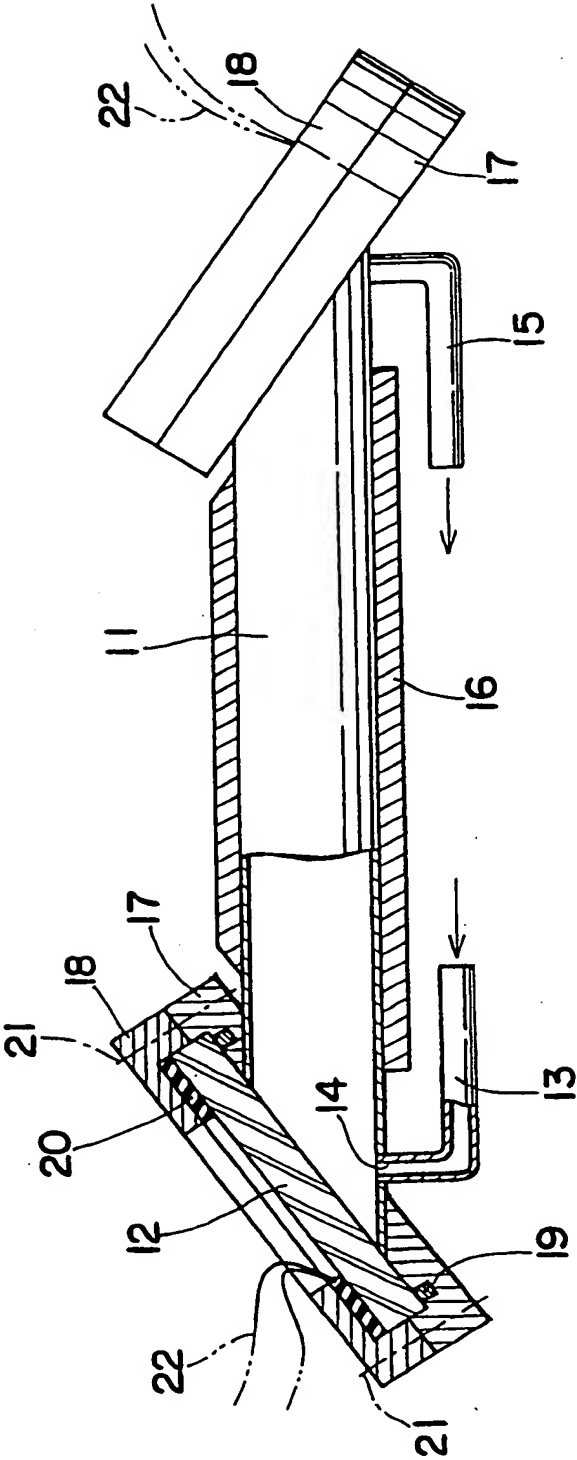


FIG.2

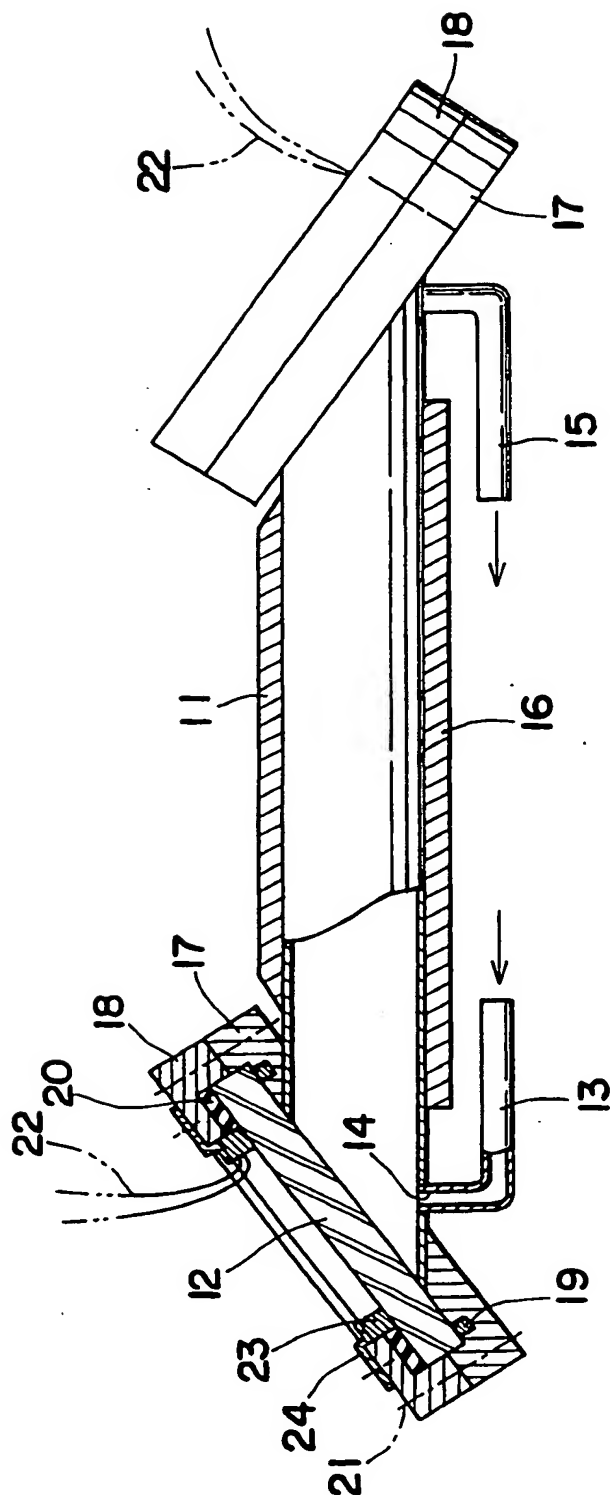
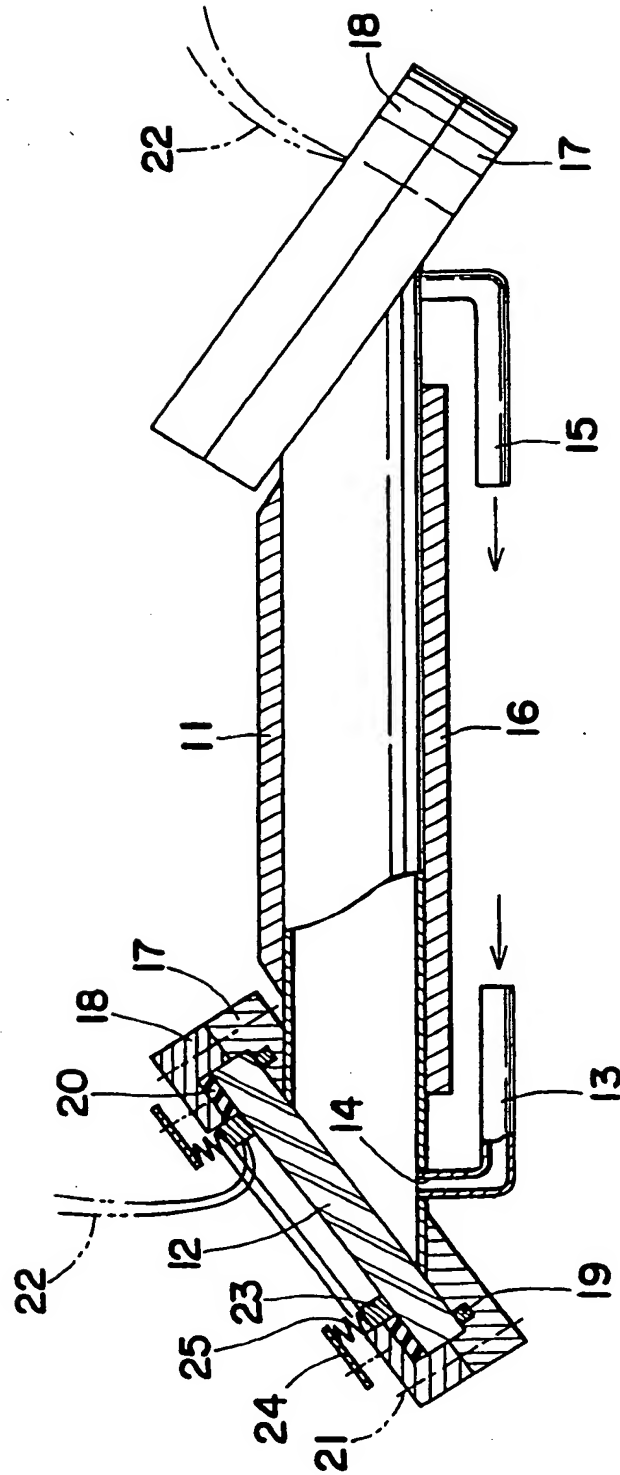


FIG. 3



4 / 4

FIG. 4

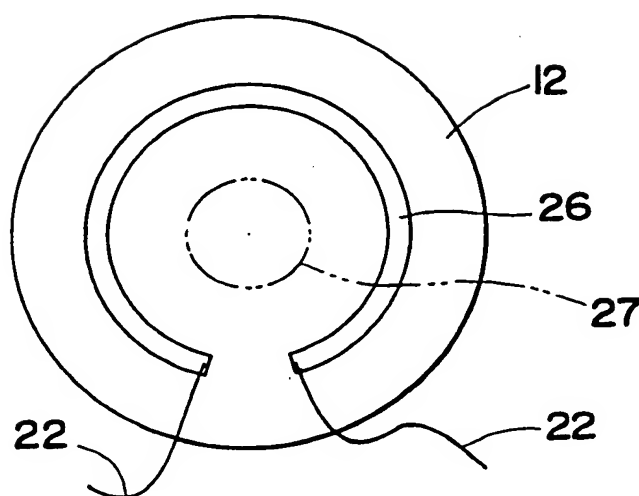


FIG. 5

